Selenwasserstoff und Selenole

zum

Nachweis von Metallen.

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung des Doktorgrades

der

Naturwissenschaftlichen Fakultät der

Johann Wolfgang Goethe-Universität

Frankfurt am Main

Kennziffer D 30

vorgelegt von

Diplom-Chemiker Paul W. Krause.

R. UNIV. BIBLIOTHEEK LEIDEN

Frankfurt a. M. 1954

Zusammenfassung: H_2S und eine Reihe organischer Derivate der allgemeinen Formel R-SH, wie Dithizon, Dithiocarbamate, 2-Mercapto-benzthiazol, bzw. -chinolin, u.a., sind als wichtige Reagenzien der analytischen Chemie bekannt. Wegen der weitgehenden Analogie von S und Se ist es erstaunlich, daß über gleichgebaute Selenverbindungen bisher recht wenig veröffentlicht wurde.

In der vorliegenden Arbeit wird die Fällbarkeit der Metalle aus wässriger tartrathaltiger Lösung bei pH 12, 9 und 5, sowie in 1 n, 6 n und cc HCl gegenüber folgenden z.T. noch nicht in der Literatur beschriebenen Selenverbindungen untersucht:

H_2Se, Na_2Se, KCNSe, $(NH_2)_2CSe$,
Chinolinselenol-2 (orange Blättchen F: 198°C),
Lepidinselenol-2 (eigelbe Nadeln, F: 273°C),
Benzthiazolselenol-2 (schwachgrünliche Nadeln, F: 167°C),
Benzimidazolselenol-2 (hellgelbe Prismen, F: 239°C),
1,2,3,4-Tetrahydroacridinselenol-9, (kupferrote Spiesse, F: 267°C),
Acridinselenol-9,
2,2'-Dichinolindiselenid (hellgelbe Nadeln, F: 188°C),
2,2'-Dilepidindiselenid (schwachgrünliche Nadeln, F: 151°C),
2,2'-Dibenzthiazoldiselenid (hellgelbe Blättchen, F: 178°C),
9,9'-Di-1,2,3,4-tetrahydroacridindiselenid (gelbe Prismen, F: 161°C),
2,2'-Dichinolinselenid (granatrote Würfel, F: 224°C),
2,2'-Dilepidinselenid (rotorange Prismen, F: 228°C),
2,2'-Dibenzthiazolselenid (gelbliche Prismen, F: 109°C).

Die neuen Selenole lassen sich unter Luftabschluß in abs. Methanol darstellen nach:

$$\text{R-Cl} + \text{Na-SeH} \longrightarrow \text{R-SeH} + \text{NaCl}.$$

Das NaSeH gewinnt man am besten aus $NaOCH_3$ und H_2Se. Durch Einwirkung von überschüssigem R-Cl entstehen die Selenoäther R-Se-R, durch Oxydation der Selenole mittels Luftsauerstoff die Diselenide R-Se-Se-R.

Alle Selenole erweisen sich als in organischen Lösungsmitteln und Natronlauge gut löslich. In HCl lösen sie sich bis auf das Benzthiazolderivat.

Die Selenoäther sind in organischen Lösungsmitteln sehr leicht löslich, schwerer die Diselenide, beide sind in HCl löslich, in Wasser und Alkali unlöslich.

Durch H_2Se werden aus verdünnter salzsaurer Lösung alle Metalle von der Mo- bis zur Se-Vertikalen gefällt, wobei besonders die Selenide von Zn, Ga, In und Tl hervorzuheben sind. Die entsprechenden Sulfide fallen nicht unter diesen Bedingungen aus. Das gleiche gilt für Re^{VII} in alkalischer Lösung und so ergibt sich, da Mo nicht gefällt wird, eine gute Trennungsmöglichkeit für Re-Mo. Außerdem zeigen die Selenidfällungen von Mo^{VI}, Ni^{II} und As^{V} nicht die Schwierigkeiten, wie sie bei den Sulfiden auftreten. Insgesamt gesehen wäre H_2Se ein ideales Gruppenreagens, da die Niederschläge schon ohne Erhitzen gut ausflocken und besser filtrierbar sind als die der Sulfide. Einer allgemeinen Verwendung steht jedoch die große toxische Wirkung, die leichtere Oxydierbarkeit und der hohe Preis des H_2Se entgegen.

KCNSe und Selenoharnstoff fällen im alkalischen Medium eine Reihe von Seleniden, in salzsaurer Lösung bilden sich Komplexe. Klar abgegrenzte analytische Gruppen der Kationen treten hier nicht auf.

Aus der großen Zahl guter Metallfällungsmöglichkeiten mit Selenolen seien hervorgehoben:

Der tiefrotbraune, quallenartige, auf Spuren von Kupfer ansprechende Niederschlag mit Chinolinselenol-2 in stark salzsaurer Lösung.

Die unter den gleichen Bedingungen und ähnlicher Empfindlichkeit entstehende Fällung langer, dünner, gelber Fäden mit demselben Reagens und Quecksilber.

Ferner ergeben die Selenole von Benzthiazol und Benzimidazol großvolumige, tieffarbige und gut filtrierbare Niederschläge mit den Platinmetallen.

Zum Schluß wird die Fällungswirkung der beschriebenen Derivate des Selenwasserstoffs mit denen des Schwefelwasserstoffs verglichen. Es ergibt sich, daß die Niederschläge der Metalle mit den Selenabkömmlingen umfassender sind, schon in der Kälte rasch und quantitativ ausflocken, sich schnell absetzen und besser filtrierbar sind als die entsprechenden Schwefelverbindungen.

Lebenslauf

Ich, Paul Wilhelm Krause, wurde am 13. April 1919 als Sohn des Kesselschmieds Wilhelm Krause und seiner Ehefrau Helene, geb. Roggenbuck, in Flötenstein (Krs. Schlochau, Pommern) geboren. Nach 4 Jahren Grundschule in Gustavsburg (Hessen) trat ich 1929 in das Reform-Realgymnasium zu Mainz am Rhein ein, wo ich 1937 die Reifeprüfung ablegte. Danach genügte ich meiner Arbeitsdienst- und Militärpflicht, mit deren Beendigung 1939 der Krieg ausbrach. Auf Grund einer Verwundung erhielt ich im Sommer 1942 für ein halbes Jahr Studienurlaub und immatrikulierte mich an der Johann Wolfgang Goethe-Universität in Frankfurt am Main als Chemiestudent. Nach Kriegsende setzte ich das Chemiestudium ab 1946 in Frankfurt am Main fort. Die Diplomchemiker-Vorprüfung legte ich im Mai 1949 ab, die Hauptprüfung mit der Diplomarbeit "Zur Frage der Stereoisomerie der o-Amino-azomethine" unter Anleitung von Herrn Dr. W. Ried im Juni 1951. Danach wurde bei Herrn Professor Dr. K. Gleu mit der vorliegenden Dissertation begonnen, die im Wintersemester 1953/54 abgeschlossen wurde.

1. Referent: Prof. Dr. K. Gleu

2. Referent: Prof. Dr. P. Royen

Tag der mündlichen Prüfung: 16.5.1955

54/202 X